NUOVO METODO

PER OTTENERE

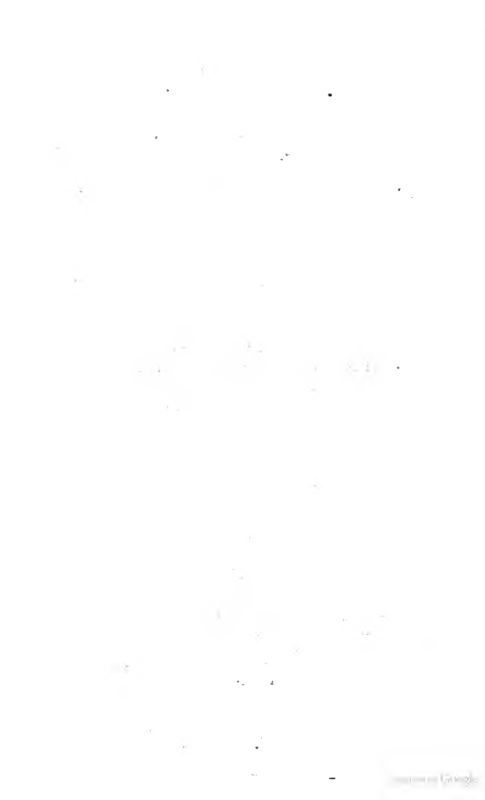
L'ALCOOLE ANIDRO

DI

FILIPPO CASORIA

DOTTORE IN MEDICINA, PROFESSORE INTERINO
DI CHIMICA FILOSOFICA E FARMACEUTICA
NELLA R. UNIVERSITA' DI PALERMO,
SOCIO DI VARIE ACCADEMIE.

NAPOLI
DALLA TIPOGRAFIA DEL FILIATRE-SEBEZIO
Vico Purgatorio ad Arco N.° 6

1841.

NUOVO METODO

PER OTTENERE

L' ALCOOLE ANIDRO

Tutti quei corpi che comunalmente si addimandano reagenti, ed il cui uso è rilevantissimo in Chimica debbono essere affatto privi di qualsivoglia estranea sostanza. L'alcool, al pari di moltissimi altri liquidi, viene adoperato come prezioso reagente, e ce ne vagliamo spessissimo per separare que' corpi, la cui solubilità o insolubilità trovàsi in inversa ragione nell'alcool e in quella degli altri liquidi. Per il che è chiaro abbastanza essere bisognevole ottenere questo liquido privo affatto di acqua, senza che il suo uso non fornirebbe esatti e sicuri risultamenti. Da prima ho cercato porre in opera que' precetti che trovansi registrati nelle migliori opere di Chimica, il che con maggior ragio-

ne dovea recare ad effetto, stante che l'analisi dell' arragonite delle miniere di zolfo di Girgenti richiedevami indispensabilmente l'uso di questo liquido dietro i consigli dell'illustre Stromeyer. In acconcio verrò citando le norme che il Sig. Liebig espone nel suo nuovo sistema di Chimica organica intorno al metodo con che puossi ottenere l'alcoole anidro. Tai precetti , de' quali il prelodato chimico ragiona, trovansi notati in altri pregevoli trattati, che non occorre venir quì mentovando, ma per l'opera su menzionata restano esposte le odierne condizioni della scienza intorno a tale obbietto. Egli dice che « l'al-
» cool ottiensi chimicamente puro saturando
» l'alcool di 90 per 0/0 con cloruro calci-
» co fuso, e distillando la soluzione a ba-
« gno maria. Si può impiegare col medesi-
» mo vantaggio la calce viva o il carbonato
» di potassa bruto calcinato ».

Brevemente verrò esponendo l' esperienze da me praticate secondo i dettati del Liebig, ed eziandio modificate per ottenere più compiuti resultamenti , ciò che farà chiaro essere tai metodi poco corrispondenti allo scopo , e però da non potersi in verun modo

seguire. Saturai di cloruro calcico fuso l' alcool del commercio che segnava 89. sull'alcoometro centesimale di Gay-Lussac alla temperatura di + 26. C. Il liquido stillò a bagno maria , e mentre stillava , proccurai dividerlo in tre parti. La prima parte segnò 94.° alla temperatura di + 24. C. , e la seconda 92 $\frac{1}{4}$ alla stessa temperatura. La terza parte fu lasciata nella storta. Queste due prime parti di alcoole , saturate di nuovo con cloruro calcico fuso , e stillate a bagno maria mi somministrarono una prima parte che segnò 97.° alla temperatura + 27. C. , ed una seconda che segnò 96 $\frac{1}{2}$ alla stessa temperatura. Queste due parti di alcoole riunite , ridistillarono sopra molta quantità di cloruro calcico fuso , pensandomi che in siffatta maniera distillar potesse l' alcool privo affatto di acqua. Il liquido comunque stillato per metà , segnò 97.° alla temperatura + 17. C. Intanto è da osservare che la solubilità del cloruro calcico non permette di valutare quanto di acqua può levar via questo sale dall' alcool mercè l' azione del solo contatto. — L' uso del carbonato di potassa non mi ha fornito migliori resultamenti. Questo sale

mercè il solo contatto ha elevato l'alcool, che segnava 89.° alla temperatura + 27. C. al grado di 96 ½ alla stessa temperatura. La maggior copia di acqua gli si sottraeva con la prima digestione, e la terza inutile addiveniva. Il liquido stillò a bagno maria sopra molta quantità di carbonato di potassa; e la prima e la seconda parte segnarono 98.° alla temperatura + 26. C. Queste due parti ridistillate sopra altre quantità di carbonato di potassa segnarono 98.° alla temperatura di + 26. C.

L' uso della calce caustica fornisce resultamenti di gran lunga più imperfetti, ed in ciò occorre osservare che la calce pel solo contatto non toglie che un mezzo centesimo di acqua dall'alcool; e che quando molta calce si adopera, grande perdita si effettua stante che formasi una densa poltiglia, da cui per mezzo del calore sprigionasi parte di alcool che poco di acqua ha perduto. Da ciò chiaramente si rileva che i corpi igrometrici finora cimentati non ci possono fornire l'alcoole anidro con quella serie di ricerche con siffatto metodo istituite. — Il solfato rameico privo affatto di acqua è quel corpo che vengo adoperando per ottenere l'alcoole purissimo,

e di esso mi vàlgo eziandio, siccome mostrerò in fine, per riconoscere le più tenui quantità di acqua che questo liquido può nascondere. Posi libbre due di alcoole della prima densità su favellata con once due di solfato rameico privato di acqua in bottiglia di cristallo, e pel corso di ore dieci l' agitai a quando a quando per rendere più facile il contatto tra le particelle del sale e dell' alcool. In poco d' ora il sale si colorò in azzurro, ciò che dimostrava che l' alcoole perdeva dell' acqua che al sale combinavasi, e da siffatta combinazione si derivava eziandio l' elevamento di temperatura che nello stesso tempo appalesavasi. L' alcool segnò su lo stesso alcoometro 94.° alla temperatura di di + 27. C. Dopo ciò posi di nuovo lo stesso alcool, che sì notevole copia di acqua avea perduto, con un oncia dello stesso sale, in una bottiglia, ed operai pel resto come di sopra ho notato.

Così osservaronsi gli stessi fenomeni, cioè a dire coloramento del sale ed elevamento di temperatura. Scorse ore 24, l' alcool segnò 96, e poscia, per dir breve, con lo stesso metodo procedendo sino a sei volte,

pervenni ad ottenere l' alcool che segnava 103. alla temperatura di + 25. C. E' da notare che, adoperandosi a mano a mano la stessa quantità di sostanza igroscopica, il coloramento era meno intenso, e decresceva ben anche l' elevamento di temperatura, e che da ultimo il detto sale rameico per niente azzurreggiava. L' alcoole aveva in fine acquistato un lieve colore azzurro, ciò che al certo sembrerebbe dipendere da lieve quantità di sale scioltovi, ed a dimostrarvelo richiedesi in vero l' azione del cianuro di ferro e di potassio. Intanto un esame più appensato mi ha chiaramente dato a vedere che il solfato rameico privato affatto di acqua è insolubile nell' alcool anidro. Non vi è per altro alcun dubbio che il lieve coloramento dell' alcool su favellato derivi da tenue quantità del sale rameico scioltovi, ma ciò interviene certamente per l' azione dell' acqua assorbita dalle particelle del sale.

Le successive perdite di densità che subiva l' alcoole sino al punto di sopra segnato, ed in fine la mancata azione del sale di rame mi additavano che l' alcoole erasi privato del tutto di acqua. Il quale fatto rende

chiaro che il carbonato di potassa non aveva che debole affinità per l' acqua dell' alcool, perciocchè questo sale, comunque fortemente igrometrico, aveva un limite al di là del quale non potea togliere un atomo di acqua dall' alcool, comecchè questo liquido ne contenesse il 7 per o/o. Feci stillare il predetto alcool sino alle ultime porzioni, e proccurai separare la prima porzione distillata dalla seconda, e poscia questa dalla terza. Se queste tre porzioni del liquido stillato avessero avuto diversa densità, certo il detto sale non avea tolto tutta l'acqua che l'alcool conteneva. Adunque queste tre porzioni avevano la medesima densità, ma solamente eravi una lievissima differenza tra quello sottoposto alla distillazione, e l'altro messo solamente a contatto del sale; e di tal differenza, per le cose di sopra discorse, ognuno può rilevar la ragione. L' alcool distillato era limpidissimo, e la sua densità era un po' minore di quella che trovasi comunemente indicata.

Se il solfato di rame privato di acqua può levar via, mercè il solo contatto tutta quella quantità di acqua che l' alcool nasconde,

e se ogni picciola perdita di acqua cui soggiace l'alcool , sino alle ultime porzioni, si accompagna con visibile coloramento del sale , di leggieri si può inferire potersi questo sale adoperare come prezioso reagente , affin di scoprire ogni lieve quantità di acqua che l' alcool contiene. — Thenard si giova del seguente metodo per riconoscere qualunque picciola dose di acqua contenuta nell'alcool : « la barite , egli dice , è un ottimo » reagente per sapere se l' alcool è puro. » Quando si pone un frammento di barite » nell'alcool puro , esso resterà perfettamente » intatto; ma esso si scioglierà ben tosto per » poco di acqua che l' alcool conserva ».

Intanto ho osservato che quando l' alcool contiene il 3 per o/o di acqua il frammento di barite non dà reazione di sorta. Lo stesso alcool che non poteva addimostrare la presenza dell' acqua per mezzo della barite ha dato una distinta reazione col solfato di rame privato di acqua. Si può adoperare un mezzo grano di detto sale , e lo si pone nel fondo di un tubolino di cristallo chiaro , versandovi sopra l' alcool che vuolsi esaminare. Il tubolino debb' esser chiuso con cera ,

ed a questa circostanza deesi bene attendere, perciocchè, il tubolino quando non è ben chiuso, quel poco di umidore atmosferico basterà a rendere equivoca la reazione. Contenendo l'alcoole un mezzo centesimo di acqua, dopo due ore, chiaro scorgerassi il colore azzurro del sale.

Fo ancora avvertire che la polvere bianca del sale reagente, laddove si adoperi in picciola quantità, resterà del tutto colorata in azzurro; che per lo contrario, trovandovisi in eccesso, il colore azzurro si osserva nella parte superiore della polvere; ciò che mette meglio in chiaro siffatta reazione pel sottoposto colore bianco del sale. Ed in ciò debbesi avvertire essere cotanto sensibile tal reazione che può indicare quella dose menoma di acqua che assorbe l' alcool durante la distillazione.

Da queste esperienze mi son persuaso di leggieri che la sola distillazione, a lentissimo calore eseguita, non vieta che lieve porzione di acqua si evapori con l'alcool, quantunque distillato sopra sostanze fortemente igrometriche. Egli è dunque manifesto che l'alcool distillerà privo affatto di acqua, quando ne

sarà privato mercè l'azion di contatto da sostanze igrometriche.

Finalmente sembrerebbe ragionevole che molti altri sali privati di acqua, massime quelli che maggior dose ne contengono nello stato cristallizzato, potrebbero sostituirsi all'azione del predetto sale di rame. Di tal natura forse sarebbe il solfato ferroso, l'allume usto ed altri sali di tal fatta. Ma ciò l'esperienza non conferma; che anzi il contrario dimostra, cioè a dire che tai sali, perduta l'acqua di cristallizzazione, non si mostrano per niente igrometrici, nè possono in verun modo sostituirsi all'azione del sale da noi adoperato.

Ora per raccogliere in poco discorso quello che siamo andati finora particolarmente esponendo, è manifesto 1.° che il metodo finora adoperato non può fornire l'alcoole anidro, 2.° che questo si ottiene mercè l'azione del solfato di rame privato di acqua, 3.° che questo sale ci presenta l'unica reazione per dimostrare le più tenui quantità di acqua che quel liquido può nascondere.

RICERCHE

INTORNO

ALL' ARRAGONITE

DI GIRGENTI.

—o—

L' ARRAGONITE (1), come sostanza dell'orittognosia sicula, non fu rinvenuta che nei prodotti dell' Etna, ma al presente la si ritrova nelle famose miniere di zolfo di Girgenti. Si presenta cristallizzata in prismi esaedri accompagnati da cristalli di zolfo, che sono molto belli a vedere. Tai prismi esaedri, tranne il colore, sono molto somiglianti a quelli che si appartengono all' arragonite di Spagna, e vengono generati da prismi a base romba. La grandezza di questi cristalli sovente suol variare, ma ordinariamente hanno 10 millimetri di larghezza, e 14. di altezza. E' bianca, traslucida,

(1) Siffatta arragonite è stata rinvenuta dal prof: Pasquale Pacini.

ed ha forte splendore vetroso, che conserva nella sua ineguale frattura, quantunque questo carattere si faccia ravvisare maggiormente su le facce levigate de' cristalli. Il suo peso specifico è 2,9. Intacca la calce carbonata, ma viene intaccata dalla calce fluata. All' azione della fiamma leggermente scoppietta, e riducesi poscia in bianchissima polvere. Dopo la percussione o strofinio con un corpo duro, manda odore bituminoso. Essa contiene sovente sì notevole quantità di bitume che riscaldata in un tubo di vetro affatto imbruna. Da ultimo non mi rimarrò dal dire trovarsi eziandio altre varietà, massime la compatta, di colore giallo-verdiccio, ed alcuni cristalli grandissimi della forma su favellata, vuoti in gran parte al di dentro, e di un aspetto terroso al di fuori.

Stromeyer venne indicando il metodo con che puossi separare la strontiana dalla calce, e poscia dimostrò la presenza del carbonato di strontiana nell' arrogonite in una quantità variabile. Sappiamo di fatti, per le analisi del prelodato chimico, che l' arragonite baccillare di Boemia contiene una frazione di carbonato di strontiana, e che quella di Spa-

gna ne nasconde il 4 per 0/0. Da ciò che segue si rileva che la nostra arragonite, per quello che si appartiene al carbonato di stronziana, si avvicina all' arragonite baccillare di Nertschinsky, in Siberia.

Ho scaldato in un tubo di vetro, su la fiamma di una lampana ad alcool grammo: 1,25. di arragonite, e poscia ho osservato che la perdita era di grammo 0,007. Intanto deesi avvertire che, atteso la presenza del bitume, non si può con precisione determinare la quantità di acqua. Perciocchè tal perdita si deriva non solamente dallo sviluppo dell' acqua, ma eziandio da quello della materia bituminosa, secondocchè abbiam notato nella precedente esperienza.

Il metodo di che mi valgo è diretto ad indicare la quantità di carbonato di strontiana, il quale in vero si fonda su la solubilità ed insolubilità de' due nitrati di calce e di strontiana nell' alcoole anidro. La polvere di arragonite venne trattata con acido nitrico puro e diluito, e si adoperò ogni diligenza per ottenere un sale neutro. La soluzione fu portata a secco in un matraccio di vetro, che fu riempito di alcoole anidro, e chiuso con

turacciolo di sughero. Dopo molte ore, la soluzione alcoolica di nitrato di calce insieme alla sostanza insolubile fu versata sopra un feltro, che si tenne preservato dall'azione dell'umidità atmosferica. L'esistenza di una materia insolubile nell'alcoole anidro mi dimostrava la presenza del nitrato di strontiana, ma volli aggiungere sul feltro altra dose di alcoole per tener lontano qualunque dubbiezza. La materia insolubile si disciolse nell'acqua stillata, e fornì un precipitato con poco acido solforico. Siffatto precipitato pesava grammo 0,015; e però rilevasi che la quantità di carbonato di strontiana si può esprimere per grammo 0,012. Adunque in 100 parti di siffatta arragonite si contengono:

Carbonato di calce . . .	98,48
Carbonato di strontiana. .	00,96
Acqua con bitume . . .	00,56
	100,00

FINE.